

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268307

(43)Date of publication of application : 24.09.1992

(51)Int.Cl.

C08F 10/00
C08F 4/642

(21)Application number : 03-294686

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 11.11.1991

(72)Inventor : WINTER ANDREAS
ANTBERG MARTIN
SPALECK WALTER
ROHRMANN JUERGEN
DOLLE VOLKER

(30)Priority

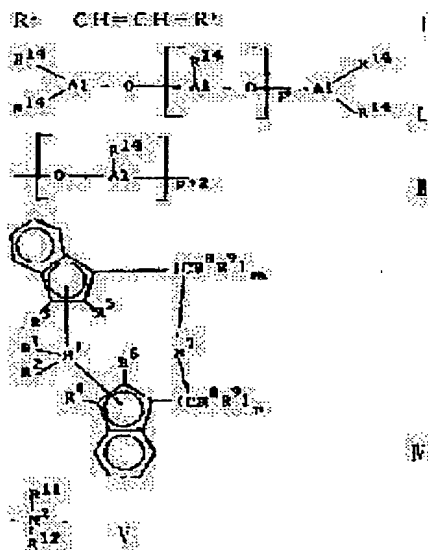
Priority number : 90 4035886 Priority date : 12.11.1990 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT OLEFIN POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a high molecular weight polymer having good particle morphology in high yield by (co)polymerizing an olefin in the presence of a catalyst composed of an aluminoxane and a specific metallocene.

CONSTITUTION: In polymerizing an olefin of formula I (wherein Ra, Rb are each H, a 1-14C hydrocarbon group, Ra and Rb form a ring with the atom to be linked with) in the solution/suspension state or in the gas phase under the conditions of -60 to 200° C and 0.5-100 bar in the presence of a catalyst composed of a metallocene and an aluminoxane of a linear type of formula II (wherein R14 is a 1-6C alkyl, a 6-18C aryl, H; (p) is 2-50) and/or of a cyclic type of formula III (wherein R14 and (p) are the same as defined above), the metallocene of formula IV (wherein M1 is Zr, Hf, etc.; R1, R2 are each H, a 1-10C alkyl, a halogen, etc.; R3, R4 are each H, a halogenated 1-10C alkyl, etc.; R5, R6 are the same as R3, R4 excluding H; R7 is a group of formula V, etc.; R11, R12 are each H, a halogen, etc.; M2 is Si, Ge, etc.; m+n is 0-2) is used for obtaining the objective high molecular weight olefin polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-268307

(43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 10/00

4/642

識別記号

M F G

庁内整理番号

9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平3-294686

(22) 出願日 平成3年(1991)11月11日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 3 5 8 8 6 0

(32) 優先日 1990年11月12日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア
ム・マイン (番地無し)

(72) 発明者 アンドレアス・ウインター

ドイツ連邦共和国、グラスヒュツテン
ノタウヌス、タウヌスブリック、10

(72) 発明者 マルティン・アントベルク

ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム・
タウヌス、ザツハゼンリング、10

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

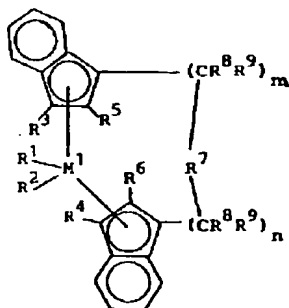
(54) 【発明の名称】 高分子量オレフィンポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高分子量オレフィンポリマーの製造

【構成】 アルミノキサンと式

【化1】



(1)

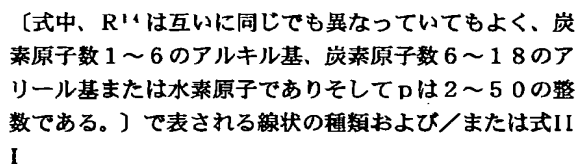
触媒系をオレフィンの重合に使用する。

【効果】 高分子量で且つ高い立体特異性のポリマーが得られる。

[M¹はZrまたはHf、R¹およびR²はアルキルまたはハロゲンで、R³およびR⁴は水素で、R⁵およびR⁶はアルキルまたはハロアルキルで、-(CR⁸R⁹)_m-R⁷-(CR⁸R⁹)_n-は単一または複数の構成員の鎖であり、その際R⁷は(置換された)ヘテロ原子でありそしてm+nは0または1である。]で表されるメタロセンとより成る非常に高活性の

2

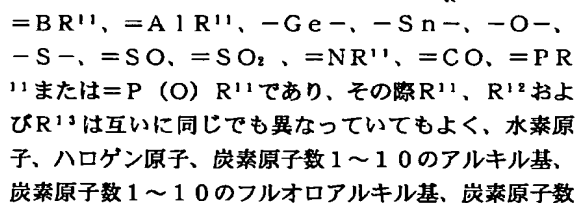
【化1】



【化3】



(I)



* [式中、M¹ は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIb 族の金属であり、R¹ およびR² は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基またはハロゲン原子であり、R³ およびR⁴ は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、-NR₂¹⁰、-SR¹⁰、-OSiR₃¹⁰、-SiR₃¹⁰ または-PR₂¹⁰ 基であり、その際R¹⁰ はハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基であり、R⁵ およびR⁶ は互いに同じでも異なっているてもよく、R⁵ およびR⁶ は水素原子でないという条件のもとでR³ およびR⁴ について記載した意味を有し、R⁷ は

20 【化4】

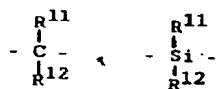
6～10のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とはそ

3

れぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、 R^9 および R^{10} は互いに同じでも異なってもよく、 R^{11} について記載した意味を有しそして m および n は互いに同じでも異なってもよく、0、1または2であり、 $m+n$ は0、1または2である。) で表される化合物であることを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 式I中、 M^1 はZrまたはHfであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、メチル基または塩素原子であり、 R^3 および R^4 は水素原子であり、 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なってもよく、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^7 は

【化5】



で表される基でありそして $n+m$ は0または1である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 式Iの化合物が rac -ジメチルシリル-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド、 rac -エチレン-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド、 rac -ジメチルシリル-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチル、 rac -エチレン-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチル、 rac -フェニル(メチル)シリル-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド、 rac -ジフェニル-シリル-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド、 rac -メチルエチレン-(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドまたは rac -ジメチルシリル-(2-エチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一つに記載の式Iのメタロセンを、オレフィンポリマーの製造で触媒として使用する方法。

【請求項5】 請求項1~3の何れか一つに記載の方法で製造され得るオレフィンポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高いアイソタクチシティ、狭い分子量分布および高分子量を有するオレフィンポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子量のポリオレフィン、フィルム、シートまたは大きな中空製品、例えばパイプ類または成形体の製造に特に重要である。

【0003】 文献に、ビス-(シクロペンタジエニル)-ジルコニウム-アルキルまたは-ハロゲン化合物を基礎

4

とする可溶性メタロセン化合物がオリゴマーのアルミノキサン類と組合せて開示されている。この系にて、エチレンおよびプロピレンを中くらいの活性にて重合することができるが、アイソタクチック-ポリプロピレンは得られない。

【0004】 ビス-(シクロペンタジエニル)-チタニウム-ジフェニル/メチル-アルミノキサンなる触媒系がプロピレンをステレオブロックポリマー、即ち比較的長いまたは比較的短いアイソタクチック-セグメントを持つポリプロピレンに転化できることも公知である(米国特許第4,522,982号明細書参照)。この触媒系の本質的欠点は、重合温度(0℃~60℃)が工業的大規模に不適切でありそして全く不満足な触媒活性であるという事実にある。

【0005】 アイソタクチック-ポリプロピレンは、エチレンビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウム-ジクロライドとアルミノキサンとによって懸濁重合で製造できる(ヨーロッパ特許出願公開第185,918号明細書参照)。このポリマーは狭い分子量分布を有しており、これはある用途、例えば高性能射出成形体に有利である。

【0006】 同時にこの触媒系は沢山の欠点を有している。

【0007】 この重合は、費用の掛かる操作によって精製しそして湿気および酸素が除かれるトルエン中で実施される。更に、ポリマーの嵩密度が非常に低くそして粒子形態および粒度分布が不満足である。しかしながら公知のこの方法の特別な欠点は、工業的に興味をもてる重合温度では、許容できない低分子量のポリマーしか製造できない点である。

【0008】 メタロセンのアルミノキサンでの特別な予備活性化法も提案されており、この方法は触媒系の活性を顕著に増加させそしてポリマーの粒度形態を本質的に改善する(ドイツ特許第3,726,067号明細書)。この予備活性化は分子量を増加させるが、本質的な増加は達成できない。

【0009】 高メタロセン活性の特別なヘテロ原子ブリッジのメタロセンを使用することによって、更なる——しかし未だ不十分な——分子量増加が実現できる(ヨーロッパ特許出願公開第0,336,128号明細書)。

【0010】 エチレン-ビス-インデニル-ハフニウム-ジクロライドおよびエチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ハフニウム-ジクロライドおよびメチルアルミノキサンを基礎とする触媒も公知であり、これによって比較的高分子量のポリプロピレンを懸濁重合によって製造できる(J. A. Ewen等, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 6544参照)。しかしながら工業的に適切な重合条件のもとでは、このように製造されるポリマーの粒子形態が不満足でありそして使用する触媒の活性が比較

的に低い。高い触媒費用の関係で、これらの系を用いたのでは経済的な重合が不可能である。

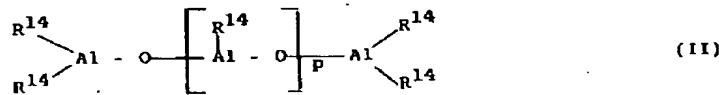
【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好な粒子形態および高分子量のポリマーを高収率で製造する触媒を見出すことである。

【0012】

【課題を解決する為の手段】この課題は、リガンド領域において特定の方法で置換された橋掛けメタロセン系を使用して達成できることを見出した。

【0013】従って本発明は、式



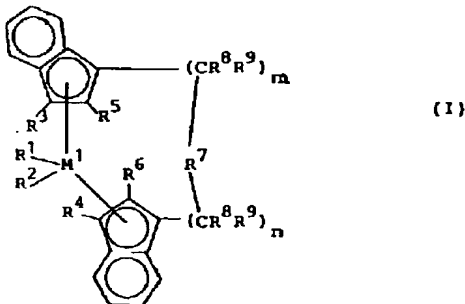
【0015】〔式中、 R^{14} は互いに同じでも異なってもよく、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基または水素原子でありそしてpは2~50の整数である。〕で表される線状の種類および※



【0017】〔式中、 R^{14} およびpは上記の意味を有する。〕で表される環状の種類のアミノキサンとより成る触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィンポリマーを製造する方法において、メタロセンが式I

【0018】

【化8】



【0019】〔式中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第Vib族の金属であり、 R^1 および R^2 は互いに同★

* $R - CH=CH - R$

〔式中、 R および R は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1~14の炭化水素基であるかまたは R および R はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。〕で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相で-60~200℃の温度、0.5~100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと式II

【0014】

10 【化6】

※/または式III

【0016】

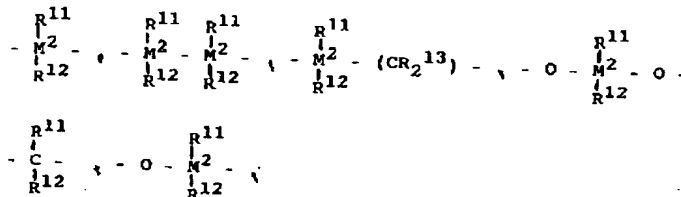
【化7】

★じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数6~10のアリールオキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基またはハロゲン原子であり、 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、 $-NR_2^{10}$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR_3^{10}$ 、 $-SiR_3^{10}$ または $-PR_2^{10}$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数6~10のアリール基であり、 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なってもよく、 R^5 および R^6 は水素原子でないという条件のもとで R^3 および R^4 について記載した意味を有し、 R^7 は

30

【0020】

【化9】



【0021】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際R

11、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、

7

炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、 R^8 および R^9 は互いに同じでも異なっているてもよく、 R^{11} について記載した意味を有しそしてmおよびnは互いに同じでも異なっているてもよく、0、1または2であり、 $m+n$ は0、1または2である。)で表される化合物であることを特徴とする、上記方法に関する。

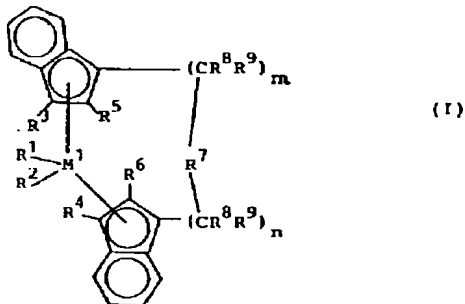
【0022】アルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基である。ハロゲン(ハロゲン化)は弗素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子、特に弗素原子または塩素原子である。

【0023】本発明は更に、上記方法で製造されるポリオレフィンにも関する。

【0024】本発明の方法の為に使用される触媒は、アルミノキサンおよび式I

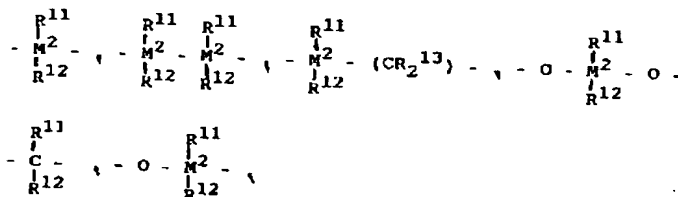
【0025】

【化10】



【0026】で表されるメタロセンより成る。

【0027】式I中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIIb族の金属であり、例えばチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、*



【0033】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、殊に炭素原子数1~4のアルキル基、特にメ

8

*クロム、モリブデンまたはタングステン、特にジルコニウム、ハフニウムまたはチタニウムである。

【0028】 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1~3のアルコキシ基、炭素原子数6~10、殊に6~8のアリール基、炭素原子数6~10、殊に6~8のアリールオキシ基、炭素原子数2~10、殊に2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40、殊に7~10のアリールアルキル基、炭素原子数7~40、殊に7~12のアルキルアリール基、炭素原子数8~40、殊に8~12のアリールアルケニル基またはハロゲン原子、殊に塩素原子である。

【0029】 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、殊に弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基、殊に炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、殊に6~8のアリール基、 $-NR_2^{10}$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSi_3^{10}$ 、 $-Si_3^{10}$ または $-PR_2^{10}$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、殊に塩素原子、または炭素原子数1~10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基、または炭素原子数6~10のアリール基、殊に6~8のアリール基である。 R^3 および R^4 は特に水素原子であるのが好ましい。

【0030】 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なっているてもよく、好ましくは同じであり、 R^5 および R^6 は水素原子でないという条件のもとで R^3 および R^4 について記載した意味を有する。 R^5 および R^6 は好ましくは、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~4のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルまたはトリフルオロメチル、特にメチルである。

【0031】 R^7 は

【0032】

【化11】

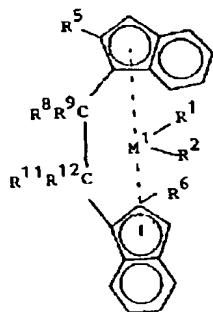
チル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数6~10のアリール基、好ましくは炭素原子数6~8のアリール基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1~4のアルコキシ基、特にメ

9

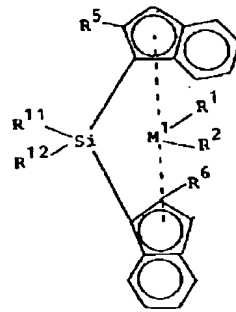
キシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、好ましくは炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、好ましくは炭素原子数7~10のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、好ましくは炭素原子数8~12のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキルアリール基、好ましくは炭素原子数7~12のアルキルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよい。

【0034】 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、特に珪素またはゲルマニウムである。

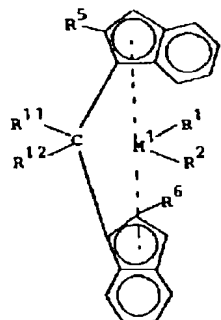
*



(A)



(B)



(C)

【0040】〔式中、 M^1 はZrまたはHfであり、 R^1 および R^2 はメチル基または塩素原子であり、 R^5 および R^6 はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} が上記の意味を有する。〕で表されるA、BおよびCの化合物であり、中でも実施例に具体的に記載した化合物が特に好ましい。

【0041】対掌性メタロセン類は、ラセミ体として、高アイソタクチックポリ-1-オレフィンの製造に使用される。しかしながら純粋なR型またはS型を使用することも可能である。光学活性ポリマーがそれらの純粋な立体異性体の状態で製造できる。しかしながらメタロ

40

*【0035】 R^7 は $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であるのが有利である。

【0036】 R^8 および R^9 は互いに同じでも異なってもよく、 R^{11} と同じ意味を持つ。

【0037】mおよびnは互いに同じでも異なってもよく、0、1または2、殊に0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、殊に0または1である。

【0038】従って、特に有利なメタロセンは式

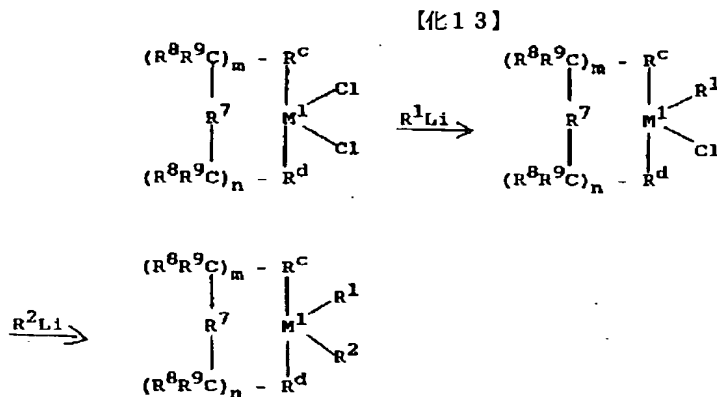
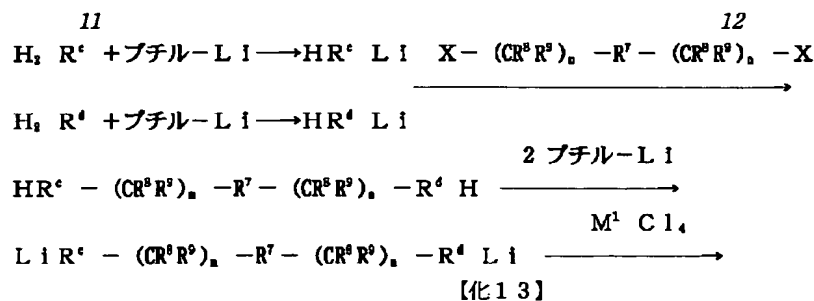
10 【0039】

【化12】

セン類のメソ型は、この混合物中の重合活性中心（金属原子）が該中心金属の所で鏡面对称である為にもはや対掌性でなくそしてそれ故に高アイソタクチックポリマーを製造することができないので分離するべきである。もしメソ型を分離しない場合には、アタックチックポリマーがアイソタクチック性ポリマーの他に生じる。ある用途——例えば柔軟な成形体——にとっては、このことは全く望ましいことである。

【0042】立体異性体の製法は原則として公知である。

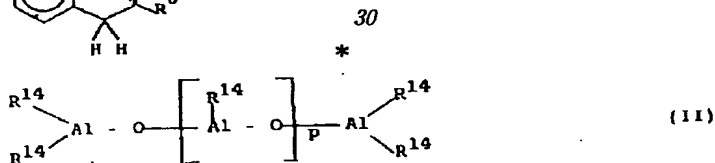
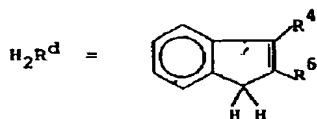
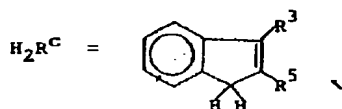
【0043】上に記載したメタロセンは以下の反応式に従って製造できる：



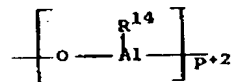
【0045】 (X= Cl、Br、I、0-トシル基)

【0046】

【化14】



【0050】〔式中、R¹⁴は互いに同じでも異なってもよく、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基または水素原子でありそしてpは2~50、殊に20~35の整数である。〕で表される※



【0052】〔式中、R¹⁴およびpは上記の意味を有する。〕で表される環状の種類のアミノキサンである。

【0053】基R¹⁴は好ましくは同じであり、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

【0054】基R¹⁴が異なる場合には、メチルと水素原子または場合によってはメチルとイソブチルであり、その際水素原子またはイソブチルは0.01~40%の量

20* 【0047】製造方法は文献から公知である；即ち、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例参照。

【0048】本発明に従って使用される助触媒は、式II

【0049】

【化15】

※線状の種類および/または式III

【0051】

【化16】

で存在下にするのが有利である(基R¹⁴の数)。

【0055】アルミノキサンは公知の方法によって色々なルートで製造できる。かゝる方法の一つは、例えばアルミニウム-炭化水素化合物および/またはアルミニウムヒドリド-炭化水素化合物を水(気体、固体、液体または結合した、例えば結晶水)と不活性溶剤(例えばトルエン)中で反応させることより成る。異なるアルキル基R¹⁴を持つアルミノキサンを製造する為には、二種類

の異なったアルミニウム-トリアルキル ($AlR_3 + AlR'_3$) を、所望の組成に依存して水と反応させる (S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 およびヨーロッパ特許出願公開第302, 424号明細書参照)。

【0056】アルミノキサンIIおよびIIIの正確な構造は知られていない。製造方法に無関係に、全てのアルミノキサン溶液の共通の性質は、遊離状態または付加物として存在する未反応アルミニウム出発化合物の含有量が増加することである。

【0057】メタロセンを重合反応において使用する以前に式IIおよび/または式IIIのアルミノキサンにて予備活性化することができる。このことが、重合活性を著しく向上させそしてポリマーの粒子形態を改善させる。

【0058】遷移金属化合物の予備活性化は溶液状態で実施する。メタロセンは、不活性化炭化水素中にアルミノキサンを溶解した溶液に溶解するのが特に有利である。適する不活性化炭化水素は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である。トルエンを使用するのが有利である。

【0059】溶液中のアルミノキサンの濃度は約1重量%乃至飽和限界までの範囲、殊に5~30重量%の範囲内である(それぞれの重量%は溶液全体を基準とする)。メタロセンは同じ濃度で使用する事ができる。しかしながら1molのアルミノキサン当たり 10^{-4} ~1molの量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は5分~60時間、殊に5~60分である。予備活性化は-78~100℃、殊に0~70℃の温度で実施する。

【0060】メタロセンは予備重合してもまたは担体に適用してもよい。予備重合の為に、重合で用いるオレフィンまたは重合で用いるオレフィンの1種類を用いるのが有利である。

【0061】適する担体には例えばシリカゲル、アルミナ、固体のアルミノキサンまたは他の無機系担体がある。他の適する担体には細かいポリオレフィン粉末がある。

【0062】本発明の方法の有利な実施形態は、アルミノキサンの代わりにまたはアルミノキサンの他に式 $R_xNH_{4-x}BR'_4$ または式 $R_3PHBR'_4$ の塩様化合物を助触媒として使用することを含む。これらの式中、xは1、2または3であり、基Rは互いに同じでも異なってもよく、アルキルまたはアリール基でありそしてR'は弗素化されていてもまたは部分的に弗素化されていてもよいアリール基である。この場合には、触媒はメタロセンと上記化合物の一種との反応生成物より成る(ヨーロッパ特許出願公開第277, 004号明細書および製造例CおよびF参照)。

【0063】オレフィン中に存在する触媒毒を除く為に、アルミニウム-アルキル、例えば $AlMe_3$ または $AlEt_3$ を用いて精製するのが有利である。この精製は重合系自体において実施してもよいまたはオレフィンを重合系に導入する以前にアルミニウム化合物と接触

させ、次いで再び分離する。

【0064】重合または共重合は公知の様に、溶液状態、懸濁状態または気相中で連続的にまたは不連続的に一段階または多段階で0~150℃、好ましくは30~80℃の温度で実施する。式 $R-CH=CH-R$ で表されるオレフィンを重合または共重合する。この式中、RおよびR'は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1~14のアルキル基である。しかしながらRおよびR'はそれらが結合するC-原子と一緒に環を形成していてもよい。この種のオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ノルボルネンまたはノルボルナジエンがある。プロピレンおよびエチレンを重合するのが特に有利である。

【0065】必要な場合には、水素を分子量調整剤として添加する。重合系の全圧は0.5~100barである。特に工業的に興味を持たれる5~64barの圧力範囲内で重合するのが有利である。

【0066】ここでは、メタロセンは、1dm³の溶剤あるいは1dm³の反応器容積当たり遷移金属に関して 10^{-3} ~ 10^{-8} モル、殊に 10^{-4} ~ 10^{-7} モルの濃度で使用する。アルミノキサンは、1dm³の溶剤あるいは1dm³の反応器容積当たり 10^{-5} ~ 10^{-1} モル、殊に 10^{-4} ~ 10^{-2} モルの濃度で使用する。しかしながら原則として更に高濃度も可能である。

【0067】重合を懸濁重合または溶液重合として実施する場合には、チグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤を用いる。例えば反応を脂肪族または脂環式炭化水素中で実施する。挙げることのできる脂肪族または脂環式炭化水素中で実施する。これらの例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。

【0068】更に、ガソリン留分または水素化ジゼル油留分も使用できる。トルエンも使用できる。重合を液状のモノマー中で実施するのが有利である。

【0069】もし不活性溶剤を用いる場合には、モノマーを気体または液体として配量供給する。

【0070】重合は、本発明で使用する触媒系が時間の経過と共に重合活性が僅かしか下がらないことが判っているので、所望の時間実施することができる。

【0071】本発明の方法では、記載したメタロセンが工業系に興味の持てる30~80℃の温度範囲において高分子量、高い立体特異性および良好な粒子形態を持つポリマーを製造する。

【0072】特に本発明のジルコノセン類は、従来技術においてはハフノセン類でしかもたらすことが出来なかった分子量範囲をもたらす。しかしながらこれらは低い重合活性および非常に高い触媒費用が掛かるという欠点があり、これらを用いて製造したポリマーは悪い粉末形

態を有している。

[実施例]以下の実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

VN=粘度数 (cm³ / g)

M_w = 重量平均分子量 [g/mol] ; 分子量はゲルパーミッション・クロマトグラフィーを用いて測定する。

M_w / M_n = 分子量分散性 ; 分子量はゲルパーミッション・クロマトグラフィーを用いて測定する。

m. p. = DSCで測定した融点 (20℃/分の加熱-冷却速度)

II = ¹³C-NMR-分光分析法で測定したアイソタクチック指数 (II = mm + 1/2 mr)

BD=ポリマー嵩密度 (g/cm³)

MFI (230/5) = メルトフローインデックス (DIN 53, 735に従って測定 ; g/10分)

実施例で使用するメタロセン類の合成 :

出発物質 : 出発物質として使用されるインデニルH₂R およびH₂R の製造は以下に従ってまたは下記文献と同様に実施する : J. Org. Chem. , 49 (1984) 4226~4237 ; J. Chem. Soc. , Perkin II, 1981, 403~408 ; J. Am. Chem. Soc. , 106 (1984) , 6702 ; J. Am. Chem. Soc. , 65 (1943) , 567 ; J. Med. Chem. , 30 (1987) , 1303~1308 ; Chem. Ber. 85 (1952) , 57~85.

【0073】キレートリガンドのLiR - (CR⁸R⁹) - R⁷ - (CR⁸R⁹) - R Liの製造は原則として下記文献に記載されている : Bull. Soc. Chim. , 1967, 2954 ; J. Am. Chem. Soc. , 112 (1990) , 2030~2031 ; 同110 (1988) 6255~6256 ; 同109 (1987) , 6544~6545 ; J. Organomet. chem. , 322 (1987) , 65~70 ; New. J. Chem. 14 (1990) , 499~503頁。

【0073】キレートリガンドのLiR - (CR⁸R⁹) - R⁷ - (CR⁸R⁹) - R Liの製造は原則として下記文献に記載されている : Bull. Soc. Chim. , 1967, 2954 ; J. Am. Chem. Soc. , 112 (1990) , 2030~2031 ; 同110 (1988) 6255~6256 ; 同109 (1987) , 6544~6545 ; J. Organomet. chem. , 322 (1987) , 65~70 ; New. J. Chem. 14 (1990) , 499~503頁。

I) 2-Me-インデンの合成

110.45g (0.836mol) の2-インダノン を500cm³ のジエチルエーテルに溶解しそして290cm³ の3N (0.87mol) の精製メチルグリニャール溶液を、静かな還流が生じるように滴加する。静かな還流下に2時間煮沸した後、混合物を氷/塩化水素酸-混合物に注ぎそして塩化アンモニウムでpH2~3に調整する。有機相を分離し、NaHCO₃ および塩化ナトリウム溶液で洗浄しそして乾燥する。98g の粗生成物の (2-ヒドロキシ-2-メチルインデン) が得られる。このものは更に精製しない。

【0074】この生成物を500cm³ のトルエンに溶解しそして3g のp-トルエンスルホン酸と一緒に水の分離下に、水が完全に除かれるまで加熱し、混合物を蒸

発処理し、残留物をジクロロメタンに取り、その溶液をシリカゲルで濾過しそして濾液を減圧下に蒸留する (80℃/10mbar)。収量 : 28.49g (0.22mol ; 26%)。

【0075】この化合物の合成は下記文献にも記載されている : C. F. Koelsch, P. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. , 65 (1943) , 第567~573頁。

II) (2-Me-インデン)₂ SiMe₂ の合成

10 13g (100mol) の2-Me-インデンを400cm³ のジエチルエーテルに溶解し、そして62.5cm³ の1.6N (100mmol) のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液を氷での冷却下に1時間に亘って滴加し、その後に攪拌を約35℃で1時間続ける。

【0076】50cm³ のEt₂O中に6.1cm³ (50mmol) のジメチルジクロロシランを最初に取り、このリチオ塩 (lithio salt) 溶液を0℃で5時間に亘って滴加し、室温で夜通し攪拌しそしてこの混合物を週末中放置する。

20 【0077】沈澱した固体を濾過し、濾液を蒸発処理して乾燥させる。生成物を少量ずつのn-ヘキサンを用いて抽出処理し、抽出物を濾過しそして蒸発処理する。5.7g (18.00mmol) の白色の結晶が得られる。母液を蒸発処理し、次いでカラムクロマトグラフィーで精製する [n-ヘキサン/H₂CCl₂ (9:1) 容量部]。2.5g (7.9mmol ; 52%) の生成物が (異性体混合物として) 得られる。

30 【0078】r_F [SiO₂ ; n-ヘキサン/H₂CCl₂ (9:1) 容量部] = 0.37 ¹H-NMRスペクトルは異性体混合物を予想させるシグナルを示す (シフトおよび積分比)。

III) (2-Me-インデン)₂ CH₂CH₂ の合成

3g (23mmol) の2-Me-インデンを50cm³ のTHFに溶解し、14.4cm³ の1.6N (23.04mmol) のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液を滴加しそして攪拌を65℃で1時間実施する。その後に1ml (11.5mmol) の1,2-ジプロモエタンを-78℃で添加し、そしてその混合物を室温に加温しそして5時間攪拌する。蒸発処理しそして次にカラムクロマトグラフィーで精製する [SiO₂ ; n-ヘキサン/H₂CCl₂ (9:1) 容量部]。

【0079】生成物含有留分を一緒にし、蒸発処理し、残留物を乾燥エーテルに取り、この溶液をMgSO₄ で乾燥し、濾過しそして溶剤をストリッピングで除く。

【0080】収量 : 1.6g (5.59mmol ; 49%) の異性体混合物, r_F [SiO₂ ; n-ヘキサン/H₂CCl₂ (9:1) 容量部] = 0.46 ¹H-NMRスペクトルはシグナル-シフトおよび積分で異性体混合物を予想させる。

A) rac-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドの合成

1.68g (5.31mmol)のキレートリガンドのジメチルシリル(2-メチルインデン)₂を50cm³のTHFに添加し、6.63cm³の1.6N(10.61mmol)のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液を滴加する。この添加は室温で0.5時間に亘って実施する。この混合物を約35℃で2時間攪拌する。その後溶剤を減圧下にストリッピングで除き、残留物をn-ペンタンと一緒に攪拌しそして固体を濾過しそして乾燥する。

【0081】こうして得られるジリチオ(dilithio)塩を-78℃で、50cm³のCH₂Cl₂中に1.24g(5.32mmol)のZrCl₄を懸濁させた懸濁液に添加し、この混合物をこの温度で3時間攪拌する。室温で夜通し加温した後に混合物を蒸発処理する。¹H-NMRスペクトルは少量のZrCl₄(thf)₂の他にrac/メソ混合物を示している。n-ペンタンとの攪拌および乾燥の後に、固体の黄色残留物をTHF中に懸濁させ、濾過しそしてNMRスペクトロスコピーによって検査する。これら三つの操作を数回繰り返す。最後に0.35g(0.73mmol; 14%)の生成物が得られ、この生成物では¹H-NMRによると、rac型が17:1より多い濃度である。

【0082】この化合物は正確な元素分析を示しそして次のNMRシグナルを示す(CDCl₃, 100MHz): δ=1.25(s, 6H, Si-Me); 2.18(s, 6H, 2-Me); 6.8(s, 2H, 3-H-Ind); 6.92~7.75(m, 8H, 4-7-H-Ind)。

B) rac-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルの合成

1.3cm³の1.6N(2.08mmol)の精製MeLi溶液を、40cm³のEt₂O中の0.24g(0.58mmol)のrac-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドに-50℃で滴加し、そして攪拌を-10℃で2時間実施する。n-ペンタンに溶剤を交換した後に、室温で1.5時間攪拌を継続する。正確な元素分析にて0.19g(0.44mmol; 81%)の昇華物が得られる。

C) rac-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルと[Bu₃NH][B(C₆H₅)₄]との反応0.17g(0.39mmol)のrac-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルを、25cm³のトルエン中の0.18g(0.36mmol)の[Bu₃NH][B(C₆H₅)₄]に0℃で添加する。この混合物を、1時間に亘って攪拌しながら室温に加温する。濃く着色したこの混合物を次いで蒸発処理して乾燥させ

る。

【0083】この反応混合物のアリコートを重ねに使用する。

D) rac-エチレン(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドの合成

14.2cm³の2.5N(35.4mmol)のn-ブチルLi/n-ヘキサン溶液を、200cm³のTHF中の5.07g(17.7mmol)のリガンドのエチレン(2-メチルインデン)₂に室温で1時間に亘って添加し、次に攪拌を約50℃で3時間実施する。とかくする内に生じる沈澱物を再び溶解状態にする。この溶液を夜通し放置する。250cm³のTHF中の6.68g(17.7mol)のZrCl₄(thf)₂を上記のジリチオ塩溶液と同時に、約50cm³のTHFに50℃で滴加し、次いで攪拌をこの温度で20時間に亘って実施する。蒸発残留物のトルエン抽出物を蒸発処理する。残留物を少量のTHFで抽出処理した後に、再結晶処理をトルエンで行う。0.44g(0.99mmol; 5.6%)の生成物が得られ、その際にrac型は15:1より多い濃度に濃厚化される。

【0084】この化合物は正確な元素分析を示しそして次のNMRシグナルを示す(CDCl₃, 100MHz): δ=2.08(2s, 6H, 2-Me); 3.45~4.18(m, 4H, -CH₂-CH₂-); 6.65(2H, 3-H-Ind); 7.05~7.85(m, 8H, 4-7-H-Ind)。

E) rac-エチレン(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルの合成

1.5cm³の1.6N(2.4mmol)の精製MeLi溶液を、40cm³のEt₂O中の0.31g(0.68mmol)のrac-エチレン(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドに-50℃で添加し、そして攪拌を-40℃で2時間実施する。n-ペンタンに溶剤を交換した後に、室温で1.5時間攪拌を実施し、この混合物を濾過しそして濾液を蒸発処理する。正確な元素分析にて0.22g(0.54mmol; 80%)の昇華物が得られる。

F) rac-エチレン(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルと[Bu₃NH][B(p-トリル)₄]との反応

0.13g(0.32mmol)のrac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルを、20cm³のトルエン中の0.16g(0.28mmol)の[Bu₃NH][B(p-トリル)₄]に添加し、攪拌を1時間に亘って室温で実施する。溶剤をストリッピング除去し、次いで減圧下に乾燥させる。

【0085】この反応混合物のアリコートを重ねに使用する。

【0086】実施例1

乾燥した24 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、12 dm³ の液状プロピレンで満たす。

【0087】次に、35 cm³ のメチルアルミノキサントルエン溶液(52 mmolのAlに相当する、平均オリゴマー度 $n=17$)を添加し、この混合物を30℃で15分攪拌する。

【0088】これと同時に、6.9 mg (0.015 mmol)のrac-エチレン(2-Me-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを、13.5 cm³ のメタロセン-トルエン溶液(=20 mmolのAl)に溶解しそして15分間放置することによって予備活性化する。

【0089】次いでこの溶液を反応器に導入しそして重合系を供給熱(10℃/分)によって70℃に加熱しそして重合系を冷却によって1時間、70℃に維持する。過剰のガス状モノマーを逃がすことによって重合を中止する。1.56 kgのポリプロピレンが得られる。従ってメタロセンの活性は226 kg (PP)/g (メタロセン)×時(h)である。

【0090】VN=67 cm³/g、M_v=58,900 g/mol、M_v/M=2.0、II=95.9%、BD=350 g/cm³。

【0091】実施例2

実施例1を繰り返すが、10.1 mg (0.023 mmol)

比較例	重合温度 [℃]	VN [cm ³ /g]	M _v [g/mol]
-----	----------	-------------------------	------------------------

A	70	30	19,900
B	50	46	38,500
C	30	60	48,700

これらの比較例は、分子量の増加に関しての、インデニル-リガンドの2-位の置換基の影響を実証している。

【0098】実施例4

実施例1の手順に従うが、4.0 mg (0.008 mmol)のrac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。メタロセン活性は293 kg (PP)/g (メタロセン)×時(h)である。

【0099】VN=171 cm³/g、M_v=197,000 g/mol、M_v/M=2.5、II=96.0%、MFI(230/5)=43.2 g/10分、BD=460 g/dm³、m. p.=145℃。

【0100】実施例5

実施例1の手順に従うが、6.0 mg (0.013 mmol)のrac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。

【0101】重合温度は60℃でそして重合時間は1時間である。メタロセン活性は178 kg (PP)/g (メタロセン)×時である。

【0102】VN=217 cm³/g、M_v=297,

*o1)のメタロセンを使用しそして重合を50℃で実施する。

【0092】0.51 kgのポリマーが得られ、これは50.5 kg (PP)/g (メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

【0093】VN=100 cm³/g、M_v=108,500 g/mol、M_v/M=2.2、II=96.4%、MFI(230/5)=210 g/10分。

【0094】実施例3

10 実施例1を繰り返すが、10.5 mg (0.023 mmol)のメタロセンを使用しそして重合を30℃で10時間実施する。

【0095】1.05 kgのポリマーが得られ、これは10.0 kg (PP)/g (メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

【0096】VN=124 cm³/g、M_v=157,000 g/mol、M_v/M=2.2、II=96.3%、MFI(230/5)=104 g/10分。

【0097】比較例A~C

20 重合を実施例1~3と同様に実施するが、メタロセンとしてrac-エチレン-ビス-インデニル-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。得られるポリマー生成物の粘度数および分子量は以下の通りである：

30 000 g/mol、M_v/M=2.3、II=96.4%、MFI(230/5)=12.9 g/10分、m. p.=148℃。

【0103】実施例6

実施例1の手順に従うが、2.4 mg (0.0052 mmol)のrac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。重合温度は50℃でそして重合時間は3時間である。メタロセン活性は89 kg (PP)/g (メタロセン)×時である。

【0104】VN=259 cm³/g、M_v=342,500 g/mol、M_v/M=2.1、II=96.8%、MFI(230/5)=8.1 g/10分、m. p.=150℃。

【0105】実施例7

実施例1の手順に従うが、9.9 mg (0.021 mmol)のrac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。

【0106】重合温度は30℃でそして重合時間は2時間である。メタロセン活性は26.5 kg (PP)/g

(メタロセン) × 時である。

【0107】VN=340 cm³ /g, M_v = 457, 000 g/mol, M_v /M = 2.4, II=96.0 %, MFI (230/5) = 2.5 g /10分, m. p. = 153℃。

【0108】実施例8

乾燥した24 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、芳香族化合物が除かれておりそして100~120℃の沸点範囲を有している6 dm³ のガソリン留分と6 dm³ の液状プロピレンとで満たす。次に、35 cm³ のメチルアルミノキサントルエン溶液 (52 mmol のAlに相当する、平均オリゴマー度n=17) を添加し、この混合物を30℃で30分攪拌する。

【0109】これと同時に、14.7 mg (0.031 mmol) の rac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを、13.5 cm³ のメタロセン-トルエン溶液 (=20 mmol のAl) に溶解しそして30分間放置することによって予備活性化する。

【0110】次いでこの溶液を反応器に導入しそして重合を冷却によって1時間50℃に維持する。重合を5 *

比較例 重合温度 [℃] VN [cm³ /g] M_v [g/mol]

D	70	47	37,500
E	50	60	56,000
F	30	77	76,900

これらの比較例は、分子量の増加に関しての、インデニル-リガンドの2-位の置換基の影響を実証している。

【0116】実施例10

乾燥した16 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄する。40 dm³ (2.5 barに相当する) の水素および最後に10 dm³ の液状プロピレンおよび29.2 cm³ のメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (40 mmol のAlに相当する、平均オリゴマー度n=17) を配量供給し、攪拌を30℃で10分実施する。

【0117】これと同時に、2.7 mg (0.006 mmol) の rac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを、11.2 cm³ のメタロセンのトルエン溶液 (=20 mmol のAl) に溶解しそして10分後に反応器に導入する。重合は50℃に加熱した後に3時間実施する。重合を、CO₂ ガスを添加しそして過剰のガス状モノマーを逃がすことによって中止する。メタロセンの活性は102.9 kg (PP) /g (メタロセン) × 時である。

【0118】VN=25 cm³ /g, M_v = 8,500 g/mol, M_v /M = 2.4, ¹³C-NMRによるとオレフィン末端鎖がない, II=97.8 %, m. p. = 149℃。

【0119】実施例11

実施例10を繰り返すが、5.0 mg (0.011 mmol) のイソプロパノールの添加によって中止する。

* 0 cm³ のイソプロパノールの添加によって中止する。

【0111】メタロセンの活性は159.2 kg (PP) /g (メタロセン) × 時である。

【0112】VN=188 cm³ /g, M_v = 240,000 g/mol, M_v /M = 2.1, II=96.0 %, MFI (230/5) = 28.6 g /10分, m. p. = 149℃。

【0113】実施例9

実施例8を繰り返すが、15.2 mg (0.032 mmol) のメタロセンを使用し、重合時間は2時間でありそして重合温度は30℃である。メタロセン活性は24.0 kg (PP) /g (メタロセン) × 時である。

【0114】VN=309 cm³ /g, M_v = 409,000 g/mol, M_v /M = 2.3, II=97.0 %, MFI (230/5) = 3.5 g /10分, m. p. = 153℃。

【0115】比較例D~F

重合を実施例4、6および7と同様に実施するが、メタロセンとしてジメチルシリル-ビスインデニル-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。得られるポリマー生成物の粘度数および分子量は以下の通りである：

01) の rac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルを使用しそして16 dm³ (1 barに相当する) の水素を使用する。

【0120】重合は60℃で50分実施する。メタロセン活性は204 kg (PP) /g (メタロセン) × 時である。

【0121】VN=47 cm³ /g, M_v = 41,100 g/mol, M_v /M = 2.2, ¹³C-NMRによるとオレフィン末端鎖がない, II=96.9 %, m. p. = 148℃。

【0122】実施例12

4.2 mg (0.011 mmol) の rac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルを用いて実施例11を繰り返す。しかしながら重合温度は70℃でそして重合時間は1時間である。メタロセン活性は354 kg (PP) /g (メタロセン) × 時である。

【0123】VN=38 cm³ /g, M_v = 34,900 g/mol, M_v /M = 2.1, ¹³C-NMRによるとオレフィン末端鎖がない, II=96.7 %, m. p. = 146℃。

【0124】実施例10~12は、本発明の重合法を使用した場合に、水素によって分子量を良好に調整できることを示している。

【0125】実施例13

実施例11を繰り返すが、水素を使用しない。メタロセン活性は182.4kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0126】VN=210cm³/g、M_v=288, 000g/mol、M_v/M=2.2、II=96.2%。

【0127】実施例14

実施例11を繰り返すが、4.2mg (0.01mmol) のrac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルを使用する。メタロセン活性は144.3kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0128】VN=16cm³/g、M_v=8,900g/mol、M_v/M=2.0、II=96.0%。

【0129】実施例15

乾燥した24dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして12dm³ の液状プロピレンおよび4.0cm³ のメチルアルミノキサン溶液(6mmolのAlに相当する、平均オリゴマー度n=17)を充填し、攪拌を30℃で15分実施する。rac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルと[Bu₃NH][B(C₆H₅)₄]との2.5cm³ の反応混合物——この混合物はメタロセン合成のC)のセクションに記載されており、17mg (0.04mmol)のメタロセンに相当する——を反応容器に配量供給する。重合は50℃で1時間実施する。メタロセンの活性は61.4kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0130】VN=238cm³/g、M_v=328, 500g/mol、M_v/M=2.2、II=96.0%。

【0131】実施例16

実施例15を繰り返すが、rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジメチルと[Bu₃NH][B(p-トリル)₄]との2.5cm³ の反応混合物——この混合物はメタロセン合成のF)のセクションに記載されており、16.3mg (0.04mmol)のメタロセンに相当する——を使用する。メタロセン活性は42.9kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0132】VN=105cm³/g、M_v=110, 500g/mol、M_v/M=2.3、II=96.0%。

【0133】実施例17

実施例15を繰り返すが、トリメチルアルミニウムのトルエン溶液(8mmolのAlに相当する)をメチルアルミノキサン溶液の代わりに使用する。メタロセン活性は55.3kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0134】VN=264cm³/g、M_v=367, 000g/mol、M_v/M=2.3、II=96.2%。

【0135】実施例18

実施例17を繰り返すが、トリメチルアルミニウムを重合で使用しない。

【0136】用いたプロピレンを重合系に添加する前にトリエチルアルミニウムと一緒に精製し(1mmolのAlEt₃/cm³のプロピレン)そして反応生成物およびAlEt₃を蒸留によって分離する。メタロセン活性は56.9kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0137】VN=278cm³/g、M_v=362, 000g/mol、M_v/M=2.3、II=96.3%。

【0138】実施例19

乾燥した16dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして、芳香族化合物が除かれておりそして100~120℃の沸点範囲を有している10dm³ のガソリン留分を20℃で導入する。

【0139】容器の気体空間を次いで2barのエチレンの圧入および放圧によって、フラッシュ洗浄に用いた窒素を除く。その際この操作を5回実施する。

【0140】その後、トルエンに溶解した30cm³ のメチルアルミノキサン溶液(=45mmolのAlに相当する、凝固点降下法で測定した分子量750g/mol)を添加する。

【0141】反応器内容物を攪拌下に15分の間、60℃に加熱しそして全体圧をエチレンの導入によって250回転/分の攪拌速度において5barに調節する。

【0142】これと同時に、2.3mg (0.005mmol)のrac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを、20cm³のメタロセンのトルエン溶液に溶解しそして15分間放置することによって予備活性化する。次いでこの溶液を反応器に導入しそして重合系を70℃にしそして適当に冷却することによって1時間の間、この温度を維持する。全体圧をエチレンを適当に供給することによってこの時間の間、5barに維持する。

【0143】420gのポリプロピレンが得られ、これは182.6kg (PP)/g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。粘度数は300cm³/gである。

【0144】比較例G

重合を、実施例19と同様な条件のもとで、メタロセンとしてrac-エチレン(1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを用いて実施する。210cm³/gの粘度数のポリエチレンが得られる。

【0145】この比較例は、分子量の増加に関してのインデニル-リガンドの2-位の置換基の影響を実証して

いる。

【0146】実施例20

実施例7を繰り返すが、使用されるアルミノキサンは同じAl濃度および量のイソブチルメチルアルミノキサンである。メタロセン活性は27.4kg(PP)/g(メタロセン)×時であり、 M_v は477,500g/molで、VNは340cm³/gでそして M_v/M は2.2である。イソブチルメチルブチルアルミノキサンは、イソブチル-A1Me₂およびA1Me₃の混合をヘプタン中で水と反応させることによって得られ、9mol%のイソブチル単位および91mol%のメチル単位を含有している。

【0147】実施例21

実施例7を繰り返すが、使用されるアルミノキサンは同じAl濃度および量のヒドリドメチルアルミノキサン(トルエン中でMe₂A1Hと水とを反応させることによって製造される)を使用する。活性は22.9kg(PP)/g(メタロセン)×時であり、 M_v は469,500g/molで、VNは339cm³/gでそして M_v/M は2.0である。

【0148】実施例22

乾燥した150dm³反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして、芳香族化合物が除かれておりそして100~120℃の沸点範囲を有している80dm³のガソリン留分を20℃で導入する。その後、容器の気体空間を2barのプロピレンの圧入および放圧によって、フラッシュ洗浄で用いた窒素を除く。その際この操作を5回実施する。

【0149】50リットルの液状プロピレンの導入後に、64cm³のメチルアルミノキサンのトルエン溶液(=100mmolのAlに相当する、凝固点降下法で測定した分子量990g/mol)を添加しそして反応器内容物を30℃に加熱する。

【0150】水素を配量供給することによって、反応器の気体空間の水素含有量0.3%を達成し、次いで全重合の間、更に配量供給することによって維持する(ガスクロマトグラフィーを介してオンライン監視する)。

【0151】24.3mgのrac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド(0.05mmol)を、32mlのメチルアルミノキサンのトルエン溶液(50mmolのAlに相当する)に溶解しそして15分後にこの溶液を反応器に導入する。

【0152】反応器を冷却することによって30℃の重合温度に維持しそして、2barのCO₂の添加によって重合を中止しそして生じたポリマーを加圧フィルターによって懸濁媒体から分離する。生成物を80℃/200barで24時間乾燥する。10.5kgのポリマー粉末が得られる。これは18.0kg(PP)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

【0153】VN=256cm³/g、 M_v =340,500g/mol、 M_v/M =2.2、II=97.3%、MFI(230/5)=5.5g/10分、m.p.=156℃。

【0154】実施例23

実施例22を繰り返すが、0.6%のH₂を気体空間で達成し、20.6mg(0.043mol)のメタロセンを使用しそして重合温度は50℃である。

【0155】19.2kgのポリマー粉末が得られる。これは38.8kg(PP)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

【0156】VN=149cm³/g、 M_v =187,500g/mol、 M_v/M =2.3、II=97.0%、MFI(230/5)=82g/10分、m.p.=150℃。

【0157】実施例24

実施例23を繰り返すが、水素を使用せず、メタロセンの重量は31.0mg(0.065mol)でありそして重合時間は4時間である。

40 【0158】8.0kgのポリマー粉末が得られる。これは64.5kg(PP)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

【0159】VN=175cm³/g、 M_v =229,000g/mol、 M_v/M =2.2、II=97.1%、MFI(230/5)=35g/10分、m.p.=150℃。

【0160】実施例25

実施例1を繰り返すが、4.1mg(0.008mmol)のrac-フェニル(メチル)シリル(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0161】1.10kgのポリプロピレンが得られる。これは269kg(PP)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

【0162】VN=202cm³/g、 M_v =230,000g/mol、 M_v/M =2.3、II=97%、MFI(230/5)=36g/10分、m.p.=147℃。

【0163】実施例26

40 実施例25を11.0mg(0.02mmol)のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は50℃である。

【0164】1.05kgのポリプロピレンが得られる。メタロセン活性は95.5kg(PP)/g(メタロセン)×時である。

【0165】VN=347cm³/g、 M_v =444,000g/mol、 M_v/M =2.5、MFI(230/5)=5.2g/10分、m.p.=149℃。

【0166】実施例27

50 実施例25を22.5mg(0.04mmol)のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は30℃である。

【0167】0.57kgのポリプロピレンが得られ、従ってメタロセン活性は25.3kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0168】VN=494cm³/g、M_v = 666, 000g/mol、M_v/M = 2.5、MFI (230/5) = 1.3g/10分、m. p. = 152℃。

【0169】実施例28

実施例1を繰り返すが、5.2mg (0.009mmol) のrac-ジフェニルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0170】1.14kgのポリプロピレンが得られる。従ってメタロセン活性は219kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0171】VN=298cm³/g、M_v = 367, 000g/mol、M_v/M = 2.2、MFI (230/5) = 7.1g/10分。

【0172】実施例29

実施例28を12.6mg (0.02mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は40℃である。

【0173】0.44kgのポリプロピレンが得られ、従ってメタロセン活性は34.9kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0174】VN=646cm³/g、M_v = 845, 000g/mol、M_v/M = 2.4、MFI (230/5) = 0.1g/10分、m. p. = 155℃。

【0175】実施例30

実施例1を繰り返すが、17.4mg (0.038mmol) のrac-メチルエチレン (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0176】2.89kgのポリプロピレンが得られる。従って、メタロセン活性は165.9kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0177】VN=138cm³/g、M_v = 129, 000g/mol、M_v/M = 2.2、m. p. = 150℃。

【0178】実施例31

実施例30を15.6mg (0.034mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は50℃でありそして重合時間は2時間である。

【0179】2.86kgのポリプロピレンが得られる。従って、メタロセン活性は91.7kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0180】VN=244cm³/g、M_v = 243, 500g/mol、M_v/M = 2.1、m. p. = 155℃。

【0181】実施例32

実施例30を50.8mg (0.110mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は30℃であ

る。

【0182】1.78kgのポリプロピレンが得られ、従ってメタロセン活性は17.5kg (PP)/g (メタロセン) ×時である。

【0183】VN=409cm³/g、M_v = 402, 000g/mol、M_v/M = 2.2、MFI (230/5) = 3.5g/10分、m. p. = 160℃。

【0184】実施例33

実施例1を繰り返すが、9.6mg (0.02mmol) のrac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0185】1.68kgのポリプロピレンが得られる。これは175.0kg (PP)/g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。

【0186】VN=143cm³/g、M_v = 132, 000g/mol、M_v/M = 2.3、m. p. = 140℃。

【0187】実施例34

実施例33を繰り返すが、10.4mg (0.021mmol) のメタロセンを用いそして重合温度は50℃である。

【0188】1.00kgのポリプロピレンが得られる。これは96.2kg (PP)/g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。

【0189】VN=303cm³/g、M_v = 449, 500g/mol、M_v/M = 2.2、m. p. = 145℃。

【0190】実施例35

実施例33を24.5mg (0.049mmol) のメタロセンを用いて30℃の重合温度で繰り返す。

【0191】0.49kgのポリプロピレンが得られる。これは19.6kg (PP)/g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。

【0192】VN=442cm³/g、M_v = 564, 000g/mol、M_v/M = 2.2、m. p. = 150℃。

【0193】実施例36

乾燥した24dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして2.4dm³ (標準状態：S. T. P.) の水素および12dm³ の液状プロピレンを導入する。

【0194】次に、トルエンに溶解した35cm³ のメチルアルミノキサン溶液 (52mmol のAlに相当する、平均オリゴマー度p=17) を添加する。

【0195】これと同時に、8.5mg (0.02mmol) のrac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドを、トルエンにメチルアルミノキサンを溶解した13.5cm³ の溶液 (20mmol のAl) に溶解しそして5分間放置することによって予備活性化する。

【0196】次いでこの溶液を反応器に導入する。重合を50gのエチレンの連続的添加下に55℃で1時間実施する。

【0197】メタロセン活性は134kg (C_2/C_3 -コポリマー)/g (メタロセン) ×時である。

【0198】このコポリマーのエチレン含有量は4.3%である。

【0199】 $VN=289\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_v=402$ 、 000 g/mol 、 $M_v/M=2.0$ 、 $MFI(230/5)=7.0\text{ g/10分}$ 。

【0200】エチレンは、独立した単位として実質的に組入れられている (^{13}C -NMR、平均ブロック長さ $C_2<1.2$)。

【0201】実施例37

乾燥した150dm³ 反応器を実施例22に記載した様に調整しそしてプロピレンおよび触媒を充填する。

【0202】重合は最初の段階では50℃で10時間実施する。

【0203】次の段階で、1kgのエチレンを最初に迅速に添加しそして更に2kgのエチレンを4時間に亘って連続的に配量供給する。

【0204】21.5kgのブロック-コポリマーが得られる。

【0205】 $VN=326\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_v=407$ 、 000 g/mol 、 $M_v/M=3.1$ 、 $MFI(230/5)=4.9\text{ g/10分}$ 。

【0206】このブロックコポリマーは12.5%のエチレンを含有している。

【0207】分別にてコポリマー中のエチレン/プロピレン-ゴムの含有量が24%であることが判った。このコポリマーの機械的性質は以下の通りである：鋼球押込硬度(DIN 53, 456、プレス成形したシート、140℃で3時間熱処理、132N)：6.0Nmm²、切り欠き衝撃強度(α_k 、DIN 53, 453に従って射出成形した試験体) 23℃で破壊なし、0℃で39.6mJmm⁻²、-40℃で20.1mJmm⁻²。

【0208】この生成物は異常な硬度/衝撃強度-関係が卓越しており、構造部材、例えば自動車構成部品(例えばバンパー)に使用できる。この自動車構成部品の分野では、特に低温において、高い衝撃強度と共に高い強靱性が要求されている。

【0209】この明細書中で使っている略字は以下の通りである：Me=メチル、Et=エチル、Bu=ブチル、Ph=フェニル、THF=テトラヒドロフラン、PE=ポリエチレン、PP=ポリプロピレン

フロントページの続き

(72)発明者 ウアルター・シユバレツク
ドイツ連邦共和国、リーデルバツハ、ズル
ツバツヒエル・ストラーセ、63

(72)発明者 ユルゲン・ロールマン
ドイツ連邦共和国、リーデルバツハ、デー
ー・リッターウイーゼン、10
(72)発明者 フオルケル・ドーレ
ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌ
ス、ハツテルスハイメル・ストラーセ、15